

PAT-NO: JP02000063826A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000063826 A  
TITLE: ETCHING GAS  
PUBN-DATE: February 29, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORI, ISAMU	N/A
TAMURA, TETSUYA	N/A
OHASHI, MITSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CENTRAL GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10239339

APPL-DATE: August 26, 1998

INT-CL (IPC): C09K013/08, C09K013/00 , H01L021/3065

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching gas suitable for use in preparation of film devices represented by LSI, TFT, etc.

SOLUTION: An etching gas for removing a predetermined part of a film deposited on a substrate contains a gas comprising hypofluorite. Furthermore, the etching gas contains a gas comprising hypofluorite and hydrogen or hydrogen-containing compound gas or contains a gas comprising hypofluorite and oxygen or oxygen-containing compound gas.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

## **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : **2000-063826**

(43)Date of publication of application : **29.02.2000**

---

(51)Int.Cl.

C09K 13/08

C09K 13/00

H01L 21/3065

---

(21)Application number : **10-239339**

(71)Applicant : **CENTRAL GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **26.08.1998**

(72)Inventor : **MORI ISAMU  
TAMURA TETSUYA  
OHASHI MITSUYA**

---

### **(54) ETCHING GAS**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an etching gas suitable for use in preparation of film devices represented by LSI, TFT, etc.

**SOLUTION:** An etching gas for removing a predetermined part of a film deposited on a substrate contains a gas comprising hypofluorite. Furthermore, the etching gas contains a gas comprising hypofluorite and hydrogen or hydrogen-containing compound gas or contains a gas comprising hypofluorite and oxygen or oxygen-containing compound gas.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **07.02.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3611729**

[Date of registration] **29.10.2004**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the etching gas suitable for the thin film device manufacture application represented by LSI, TFT, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the thin film device manufacture process centering on semi-conductor industry, the optical device manufacture process, and the charge manufacture process of super-steel, various thin films, a thick film, fine particles, a whisker, etc. are manufactured using a CVD method, the sputtering method, a sol gel process, vacuum deposition, etc. Moreover, in a semi-conductor, TFT, etc., in order to form a circuit pattern in various kinds of thin film materials which constitute a circuit, vapor etching which removes a thin film material selectively is performed.

[0003] Gas, such as C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and CHF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, is used for etching for the circuit formation in current and thin film device manufacture. [ CF<sub>4</sub> and ] That these have a high global warming potential poses a problem. moreover, since these are comparatively stable gas, high energy's being required in order to generate CF<sub>3</sub> and a radical useful as etchant, F, a radical, etc., and power consumption's being large, and the unreacted flue gas treatment of a large quantity are difficult for them -- etc. -- there is a problem. Therefore, development of the alternative gas which solves these many problems serves as pressing need.

[0004]

[The concrete means for solving a technical problem] In view of the above-mentioned trouble, wholeheartedly, as a result of examination, this invention persons find out having the etching engine performance excellent in hypo fluorite, and result in this invention.

[0005] That is, this invention is gas which consists of hypo fluorite for removing the predetermined part of the film deposited on the substrate, and offers the etching gas containing the etching gas which contained further the gas, hydrogen, or hydrogen content compound gas which consists of hypo fluorite, the gas which consists of hypo fluorite, oxygen, or oxygen content compound gas.

[0006] Since the hypo fluorite which is the etching gas of this invention disassembles in atmospheric air, in itself does not participate in global warming, but damage elimination of unreacted exhaust gas is also easy, and it has the outstanding description with few environmental loads, without greenhouse gases, such as C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and CF<sub>4</sub>, generating to the exhaust gas of etching further. Moreover, as compared with CF<sub>4</sub> grade, it is possible by using the etching gas of this invention to obtain a more nearly high-speed etching rate, a higher aspect ratio, and a better pair resist ratio.

[0007] Hereafter, although this invention is explained to a detail The etching gas of this

invention A silicon wafer, a metal plate, glass, a single crystal, B, P, W, Si, Ti, V, Nb which were deposited on substrates, such as polycrystal, It is used for Ta, Se, Te, Mo, Re, Os, Ru, Ir, Sb, germanium, Au, Ag, As, Cr and its compound, and a concrete target as etching gas for oxide, a nitride, carbide, and these alloys.

[0008] In this invention, the hypo fluorite to be used is a compound which has at least 1OF radical in a molecule, and what has a halogen, a ether group, an alcoholic radical, a carbonyl group, a carboxyl group, an ester group, an amine radical, an amide group, etc. in a molecule is contained. Since hypo fluorite has the very strong fluorination force, however, the thing which has the radical of reducibility and association unstable in energy As cleaning gas, specifically preferably CF<sub>3</sub>OF, CF<sub>2</sub>(OF)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OF, CH<sub>3</sub>COOF, 3C(CF<sub>3</sub>) OF, CF<sub>2</sub>HCF<sub>2</sub>OF, 2(CF<sub>3</sub> (CF<sub>3</sub>C F<sub>2</sub>)) COF, CH<sub>3</sub>OF, CFH<sub>2</sub>OF, CF<sub>2</sub>HOF, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OF, 2(CF<sub>3</sub>) CFOF, etc. are desirable. Moreover, as long as it is hypo fluorite, it may be possible to use either and you may be derivatives, such as a halogenated hydrocarbon radical, the ether and alcohol, a carboxylic acid, ester, an amine, and an amide. Moreover, since it has reactivity with the same said of the compound which has two or more OF radicals in a molecule, it can be used. However, as hypo fluorite was mentioned above, since the fluorination force is very strong, what has the radical of reducibility and association unstable in energy is not practical, and hypo fluorite which was mentioned above is desirable [ what ].

[0009] In this invention, especially the technique or the reaction condition of etching, such as RIE (reactive ion etching) and ECR (electron cyclotron resonance) plasma etching, do not ask. If hypo fluorite is used, F radical reaches the groove bottom section etched, when CF<sub>n</sub> ion carries out incidence further, etching progress and a side attachment wall will be protected by deposition of a fluorocarbon polymer in a lengthwise direction, and anisotropic etching will be made possible by [, such as being based on F radical, ] carrying out direction-etching prevention. In the case of hypo fluorite, in order to generate especially F radical not only but also CF<sub>3</sub><sup>+</sup> ion so much in the plasma, the effectiveness which was excellent also as etching gas is demonstrated. Moreover, there is an advantage which can perform anisotropic etching, removing efficiently the fluorocarbon film deposited on the side attachment wall, since O is contained.

[0010] The etching approach of this invention can be enforced under various dry etching conditions, such as plasma etching, reactant plasma etching, and microwave etching, and may be mixed and used at gas, such as these etching gas, inert gas, such as helium, N<sub>2</sub>, and Ar, or HI, HBr, HCl, CO, NO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and a suitable rate. Especially the thing for which the hydrogen content compound gas which contains hydrogen, such as hydrogen, and CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, HI, HBr, HCl, to the above-mentioned etching gas used in this invention is mixed and used by the flow rate below the amount of 10 times by flow rate especially when using it as etching gas in order to reduce the amount of F radicals which promotes isotropic etching, and in order to raise the reaction selectivity of SiO<sub>2</sub> and Si is desirable. Since the amount of F radicals effective in etching will fall remarkably if many hydrogen content compounds are mixed from an amount 10 times, it is not desirable. In order that the pressure in the case of using it may perform anisotropic etching, as for gas pressure, it is desirable to carry out by the pressure of 5 or less Torr, but since an etch rate becomes slow by the pressure of 0.001 or less Torr, it is not desirable. Although the quantity of gas flow to be used is based also on the reactor capacity of an etching system, and wafer size, it is desirable to etch by the flow rate between 10SCCM - 10000SCCM(s). Moreover, since the process tolerance which the

inclination etching advancing isotropic at the elevated temperature at which 400 degrees C or less exceed desirable 400 degrees C is and needs not being acquired, and a resist are etched remarkably, the temperature to etch is not desirable. Thus, by using it, mixing with hydrogen or hydrogen content compound gas, selectivity of the etch rate of the silicon at the time of processing of a contact hole and silicon oxide can be raised.

[0011] Moreover, it is effective, if the oxygen content compound gas of oxygen or CO and NO, N<sub>2</sub>O, and NO<sub>2</sub> grade is added when a metaled etch rate wants to improve to oxide and a nitride. Especially the thing mixed and used by the flow rate below the amount of 4 times by the flow rate to hypo fluorite is desirable like addition of hydrogen gas etc. Since the amount of F radicals effective in etching will fall remarkably if much oxygen content compound gas is mixed from an amount 4 times, it is not desirable. In order that the pressure in the case of using it may perform anisotropic etching, as for gas pressure, it is desirable to carry out by the pressure of 5 or less Torr, but since an etch rate becomes slow by the pressure of 0.001 or less Torr, it is not desirable. Although the quantity of gas flow to be used is based also on the reactor capacity of an etching system, and wafer size, it is desirable to etch by the flow rate between 10SCCM - 10000SCCM(s). Moreover, since the process tolerance which the inclination etching advancing isotropic at the elevated temperature at which 400 degrees C or less exceed desirable 400 degrees C is and needs not being acquired, and a resist are etched remarkably, the temperature to etch is not desirable. Thus, by using it, mixing with oxygen or oxygen content compound gas, selectivity of the etch rate of the silicon at the time of processing of a contact hole and silicon oxide can be raised.

[0012]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to this example.

[0013] Examples 1-3 and example of comparison 1 this example are examples which applied this invention to contact hole processing, and etched the interlayer insulation film (SiO<sub>2</sub>). The sample used in this example forms the resist mask 3 which is shown in drawing 1 and which the insulator layer 2 between SiO two-layer was formed on the single crystal silicon wafer 1 like, and prepared opening as this etching mask of SiO<sub>2</sub> further.

[0014] It installed in the etching system equipped with the power source which supplies 13.56MHz high-frequency power for the above-mentioned wafer, and the pair resist ratio of the processing configuration of the resist opening circumference and SiO<sub>2</sub> etch rate was measured. The result of having etched SiO<sub>2</sub> on condition that the following as an example is shown in a table 1.

[0015] Consequently, also when it etched by CF<sub>3</sub>OF, the sufficiently high etch rate to SiO<sub>2</sub> could be taken, the selection ratio of SiO<sub>2</sub> and a resist was also larger than the case of etching by CF<sub>4</sub>, and shoulder omission was not accepted to the resist, either.

(Conditions)

Hypo fluorite flow rate : 50SCCM gas pressure : 0.02TorrRF power density : 2.2 W/cm<sup>2</sup> [0016] Thus, by using the etching gas of this invention, a high-speed etching rate is obtained and high selectivity is acquired also to a resist. Moreover, although it is desirable to have the etching property which does not have shoulder omission to a resist, a processing configuration without shoulder omission is acquired by using the gas of this invention. In addition, it is shown that O mark of the CD loss in a table 1 does not have shoulder omission, and \*\* mark shows that

shoulder omission is accepted.

[0017]

[A table 1]

	ガス	エッチング速度 (Å/min)	対レジスト選択比	アスペクト比	CDロス
実施例 1	$\text{CF}_3\text{OF}$	5 4 5 3	6	7 以上	○
実施例 2	$\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$	4 0 2 6	7	7 以上	○
実施例 3	$\text{CF}_2(\text{OF})_2$	7 5 6 3	6	6 以上	○
比較例 1	$\text{CF}_4$	6 0 8	4	5	△

[0018] When Ar was added to example 4CF3OF and it etched into it like the example 1, the pair resist ratio has been improved by 7.

CF3OF flow rate : 10SCCM Ar flow rate : 200SCCM gas pressure : 0.02Torr RF power density:

2.2 W/cm<sup>2</sup> [0019] H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> were added to examples 5-12 and example of comparison

2CF3OF, and the etch rate of Si and SiO<sub>2</sub> was measured. The result was shown in a table 2. If H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> are added, since the etch rate of Si falls and selectivity goes up to the etch rate of SiO<sub>2</sub> not changing, alternative etching is possible in SiO<sub>2</sub> to the silicon of a substrate. Moreover, the same result was obtained even if it changed hydride gas into CH<sub>4</sub>, HI, HCl, and HBr. In addition, etching conditions other than a quantity of gas flow were performed on the same conditions as the above-mentioned examples 1-3.

[0020]

[A table 2]

	ガス	エッチング速度 (Å/min)
実施例 5	CF <sub>3</sub> OF = 100SCCM H <sub>2</sub> = 0SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 40856
実施例 6	CF <sub>3</sub> OF = 99.9SCCM H <sub>2</sub> = 0.1SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 38856
実施例 7	CF <sub>3</sub> OF = 99SCCM H <sub>2</sub> = 1SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 18856
実施例 8	CF <sub>3</sub> OF = 90SCCM H <sub>2</sub> = 10SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5260 Si = 5189
実施例 9	CF <sub>3</sub> OF = 70SCCM H <sub>2</sub> = 30SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5240 Si = 889
実施例 10	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM H <sub>2</sub> = 40SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5060 Si = 11
実施例 11	CF <sub>3</sub> OF = 10SCCM H <sub>2</sub> = 90SCCM	SiO <sub>2</sub> = 3596 Si = 0.5
実施例 12	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 40SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5010 Si = 9
比較例 2	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 300SCCM	SiO <sub>2</sub> = 15 Si = 0

[0021] Etch rate 39554 at the time of not adding O<sub>2</sub>, when O<sub>2</sub> was added to example 13CF<sub>3</sub>OF and W was etched into it From /min to 400259 It improved to /min. On the other hand, the etch rate of SiO<sub>2</sub> is 5453. It is 9865 when O<sub>2</sub> is added from /min. It improved to /min and was a request. From this result, when O<sub>2</sub> was added, it could improve remarkably and the selection ratio of a metaled etch rate to oxide was understood that metaled selective etching is possible. (Conditions)

CF<sub>3</sub>OF flow rate: 50SCCM O<sub>2</sub> flow rate : 10SCCM gas pressure : 0.02Torr RF power density : 2.2 W/cm<sup>2</sup> [0022]

[Effect of the Invention] It is the etching gas for circuit formation in the device manufacturing installation in semi-conductor industry etc., and since accurate etching is possible for the gas of this invention and damage elimination of the etching gas discharged out of this equipment is easy for it, it is etching gas without worries about global warming or an ozone crack.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63826

(P2000-63826A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 9 K 13/08		C 0 9 K 13/08	5 F 0 0 4
	13/00	13/00	
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	F

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-239339

(22)出願日 平成10年8月26日(1998.8.26)

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 毛利 勇

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 田村 哲也

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ

ル硝子株式会社化学研究所内

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エッチングガス

(57)【要約】

【課題】 L S I、T F Tなどに代表される薄膜デバイス製造用途に適したエッチングガスを提供する。

【解決手段】 基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、ハイボフルオライトからなるガスを含有したエッチングガスで、さらにハイボフルオライトからなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有し、または、ハイボフルオライトからなるガスと酸素または酸素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、ハイボフルオライトからなるガスを含有したエッチングガス。

【請求項2】 基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、ハイボフルオライトからなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス。

【請求項3】 基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、ハイボフルオライトからなるガスと酸素または酸素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LSI、TFTなどに代表される薄膜デバイス製造用途に適したエッチングガスに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセス、光デバイス製造プロセス、超鋼材料製造プロセスなどでは、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法などを用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカなどが製造されている。また、半導体やTFT等において、回路を構成する各種の薄膜材料に回路パターンを形成するために薄膜材料を部分的に取り除くガスエッチングが行われている。

【0003】現在、薄膜デバイス製造における回路形成のためのエッチングには、 $\text{CF}_4$ や $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのガスが使用されている。これらは地球温暖化係数が高いことが問題となっている。また、これらは比較的安定なガスであるため、エッチャントとして有用な $\text{CF}_3$ ・ラジカルや $\text{F}$ ・ラジカル等を発生させるためには高いエネルギーが必要であり、電力消費量が大いこと、大量の未反応排ガス処理が困難であるなどの問題がある。そのためこれら諸問題を解決する代替ガスの開発が急務となっている。

## 【0004】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは、上記の問題点を鑑み鋭意検討の結果、ハイボフルオライト類が優れたエッチング性能を有することを見だし本発明に至ったものである。

【0005】すなわち本発明は、基板の上に堆積した膜の所定の部分を除去するための、ハイボフルオライトからなるガスで、さらに、ハイボフルオライトからなるガスと水素または水素含有化合物ガスとを含有したエッチングガス、ハイボフルオライトからなるガスと酸素または酸素含有化合物ガスとを含有したエッチングガスを提供するのである。

【0006】本発明のエッチングガスであるハイボフル

オライトは、大気中で分解するためそれ自体は地球温暖化に関与せず、未反応排ガスの除害も容易であり、さらにエッチングの排ガスに $\text{C}_2\text{F}_6$ や $\text{CF}_4$ などの温暖化ガスが生成することもなく、環境負荷が少ない優れた特徴を有する。また、本発明のエッチングガスを用いることにより $\text{CF}_4$ 等と比較して、より高速なエッチングレート、より高いアスペクト比及びより良好な対レジスト比を得ることが可能である。

【0007】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明のエッチングガスは、シリコンウエハ、金属板、硝子、単結晶、多結晶などの基板上に堆積した、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、Se、Te、Mo、Re、Os、Ru、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr及びその化合物、具体的には、酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金用のエッチングガスとして使用される。

【0008】本発明において、用いるハイボフルオライトとは、分子中に少なくとも1つOF基を有する化合物であり、分子中にハロゲン元素やエーテル基、アルコール基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、アミン基、アミド基等を有するものも含まれる。しかしながら、ハイボフルオライト類は、フッ素化力が極めて強いので、還元性の基やエネルギー的に不安定な結合を有するものは、クリーニングガスとしては好ましくなく、具体的には、 $\text{CF}_3\text{OF}$ 、 $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OF}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOF}$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{COF}$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OF}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)(\text{CF}_3)_2\text{COF}$ 、 $\text{CH}_3\text{OF}$ 、 $\text{CFH}_2\text{OF}$ 、 $\text{CF}_2\text{HOF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OF}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOF}$ 等が好ましい。また、ハイボフルオライトであれば何れでも使用することが可能であり、ハロゲン化炭化水素基やエーテル、アルコール、カルボン酸、エステル、アミン、アミド等の誘導体であっても良い。また、分子中に2個以上のOF基を有する化合物も同様の反応性を有するため使用できる。しかしながら、ハイボフルオライトは、上述したようにフッ素化力が極めて強いので、還元性の基やエネルギー的に不安定な結合を有するものは実用的ではなく、上述したようなハイボフルオライトが好ましい。

【0009】本発明においては、RIE（反応性イオンエッチング）、ECR（電子サイクロトロン共鳴）プラズマエッチングなどのエッチングの手法や反応条件は特に問わない。ハイボフルオライトを使うと、エッチングされる溝底部にFラジカルが到達し、さらに $\text{CF}_n$ イオンが入射することにより縦方向にエッチング進み、側壁はフルオロカーボンポリマの堆積により保護され、Fラジカルによる等方的エッチング防止することにより異方性エッチングを可能にする。特にハイボフルオライトの場合、プラズマ中でFラジカルはもとより $\text{CF}_3^+$ イオンを多量に生成するためエッチングガスとしても優れた効果を発揮する。また、Oを含有しているため側壁に堆積

したフルオロカーボン膜を効率的に除去しながら異方性エッチングを行える利点がある。

【0010】本発明のエッチング方法は、プラズマエッチング、反応性プラズマエッチング、マイクロ波エッチングなどの各種ドライエッチング条件下で実施可能であり、これらのエッチングガスとHe、N<sub>2</sub>、Arなどの不活性ガスあるいはHI、HBr、HCl、CO、N<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>などのガスと適切な割合で混合して使用しても良い。特に、エッチングガスとして使用する場合は、等方的なエッチングを促進するフラジカル量を低減するために、また、SiO<sub>2</sub>とSiとの反応選択性を上げるため、本発明において使用する上述のエッチングガスに対して水素やCH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、HI、HBr、HClなどの水素を含有する水素含有化合物ガスを、流量比で10倍量以下の流量で混合して使用することが特に望ましい。10倍量より多くの水素含有化合物を混合するとエッチングに有効なフラジカル量が著しく低下するため好ましくない。使用する場合の圧力は異方性エッチングを行うために、ガス圧力は5 Torr以下の圧力で行うことが好ましいが、0.001 Torr以下の圧力ではエッチング速度が遅くなるために好ましくない。使用するガス流量は、エッチング装置の反応器容量、ウェハサイズにもよるが、10 SCCM～10000 SCCMの間の流量でエッチングすることが好ましい。また、エッチングする温度は、400℃以下が好ましい、400℃を超える高温では等方的にエッチングが進行する傾向が有り必要とする加工精度が得られないこと、また、レジストが著しくエッチングされるために好ましくない。このように酸素または酸素含有化合物ガスと混合して使用することにより、例えばコンタクトホール加工時のシリコンとシリコン酸化膜とのエッチング速度の選択性を向上させたりすることができる。

【0011】また、酸化物、窒化物に対して金属のエッチング速度を向上させたい場合は酸素またはCO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>等の酸素含有化合物ガスを添加すると有効である。水素ガス等の添加と同様に、ハイボフルオライトに対して、その流量比で4倍量以下の流量で混合して使用することが特に望ましい。4倍量より多くの酸素含有化合物ガスを混合するとエッチングに有効なフラジカル量が著しく低下するため好ましくない。使用する場合の圧力は異方性エッチングを行うために、ガス圧力は5 Torr以下の圧力で行うことが好ましいが、0.001 Torr以下の圧力ではエッチング速度が遅くなるために好ましくない。使用するガス流量は、エッチング装置の反応器容量、ウェハサイズにもよるが、10 S

CCM～10000 SCCMの間の流量でエッチングすることが好ましい。また、エッチングする温度は、400℃以下が好ましい、400℃を超える高温では等方的にエッチングが進行する傾向が有り必要とする加工精度が得られないこと、また、レジストが著しくエッチングされるために好ましくない。このように酸素または酸素含有化合物ガスと混合して使用することにより、コンタクトホール加工時のシリコンとシリコン酸化膜とのエッチング速度の選択性を向上させたりすることができる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0013】実施例1～3、比較例1

本実施例は、本発明をコンタクトホール加工に適用し、層間絶縁膜(SiO<sub>2</sub>)をエッチングした例である。本実施例において使用したサンプルは、図1に示される様に単結晶シリコンウェハ1上にSiO<sub>2</sub>層間絶縁膜2が形成され、さらに該SiO<sub>2</sub>のエッチングマスクとして開口部を設けたレジスト・マスク3を形成したものである。

【0014】上記ウェハを13.56 MHzの高周波電力を供給する電源を備えたエッチング装置内に設置し、レジスト開口部周辺の加工形状、SiO<sub>2</sub>エッチング速度の対レジスト比の測定を実施した。一例として、下記の条件でSiO<sub>2</sub>のエッチングを行った結果を表1に示す。

【0015】この結果、CF<sub>3</sub>OFでエッチングを行った場合にもSiO<sub>2</sub>に対するエッチング速度は充分高く取れ、SiO<sub>2</sub>とレジストとの選択比もCF<sub>4</sub>でのエッチングの場合より大きく、レジストに対しては肩落ちも認められなかった。

(条件)

ハイボフルオライト流量 : 50 SCCM

ガス圧 : 0.02 Torr

RFパワー密度 : 2.2 W/cm<sup>2</sup>

【0016】このように本発明のエッチングガスを用いることにより高速なエッチングレートが得られ、かつレジストに対しても高い選択性が得られる。また、レジストに対しては肩落ちがないエッチング特性を持つことが好ましいが、本発明のガスを用いることにより肩落ちのない加工形状が得られる。なお、表1中のCDロスの○印は肩落ちがないことを示し、△印は肩落ちが認められることを示す。

【0017】

【表1】

	5		6	
	ガス	エッチング速度 (Å/min)	対レジスト選択比	7スペクト比
実施例1	CF <sub>3</sub> OF	5453	6	7以上
実施例2	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> OF	4026	7	7以上
実施例3	CF <sub>2</sub> (OF) <sub>2</sub>	7563	6	6以上
比較例1	CF <sub>4</sub>	608	4	5
				CDロス
				○
				○
				○
				△

## 【0018】実施例4

CF<sub>3</sub>OFにArを添加して実施例1と同様にエッチングを行ったところ、対レジスト比が7に改善された。

CF<sub>3</sub>OF流量 : 10SCCM

Ar流量 : 200SCCM

ガス圧 : 0.02Torr

RFパワー密度 : 2.2W/cm<sup>2</sup>

## 【0019】実施例5～12、比較例2

CF<sub>3</sub>OFにH<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を添加し、SiとSiO<sub>2</sub>とのエッチング速度を比較した。その結果を表2に示した。\*

10\* H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を添加するとSiO<sub>2</sub>のエッチング速度は変化しないのに対してSiのエッチング速度は低下し、選択性が上がることから下地のシリコンに対してSiO<sub>2</sub>を選択的エッチングが可能である。また、水素化物ガスをCH<sub>4</sub>、HI、HCl、HBrに変えても同様の結果が得られた。なお、ガス流量以外のエッチング条件は上記実施例1～3と同様の条件で行った。

## 【0020】

## 【表2】

	ガス	エッチング速度 (Å/min)
実施例5	CF <sub>3</sub> OF = 100SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560
	H <sub>2</sub> = 0SCCM	Si = 40856
実施例6	CF <sub>3</sub> OF = 99.9SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560
	H <sub>2</sub> = 0.1SCCM	Si = 38856
実施例7	CF <sub>3</sub> OF = 99SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560
	H <sub>2</sub> = 1SCCM	Si = 18856
実施例8	CF <sub>3</sub> OF = 90SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5260
	H <sub>2</sub> = 10SCCM	Si = 5189
実施例9	CF <sub>3</sub> OF = 70SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5240
	H <sub>2</sub> = 30SCCM	Si = 889
実施例10	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5060
	H <sub>2</sub> = 40SCCM	Si = 11
実施例11	CF <sub>3</sub> OF = 10SCCM	SiO <sub>2</sub> = 3596
	H <sub>2</sub> = 90SCCM	Si = 0.5
実施例12	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5010
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 40SCCM	Si = 9
比較例2	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM	SiO <sub>2</sub> = 15
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 300SCCM	Si = 0

## 【0021】実施例13

CF<sub>3</sub>OFにO<sub>2</sub>を添加してWのエッチングを行ったところ、O<sub>2</sub>を添加しなかった場合のエッチング速度39554 /minから400259 /minに向上した。一方、SiO<sub>2</sub>のエッチング速度は5453 /minから、O<sub>2</sub>を添加した場合には9865 /minに向上したのみであった。この結果から、O<sub>2</sub>を添加すると酸化物に対する金属のエッチング速度の選択比を著しく向上でき、金属の選択エッチングが可能であることが解った。

## ※(条件)

CF<sub>3</sub>OF流量 : 50SCCM

O<sub>2</sub>流量 : 10SCCM

ガス圧 : 0.02Torr

RFパワー密度 : 2.2W/cm<sup>2</sup>

## 【0022】

【発明の効果】本発明のガスは、半導体工業におけるデバイス製造装置等における回路形成用エッチングガスであり、精度の良いエッチング可能で、また、該装置外に排出したエッチングガスの除害が容易であるため地球温

※50

暖化やオゾン破壊の心配がないエッチングガスである。

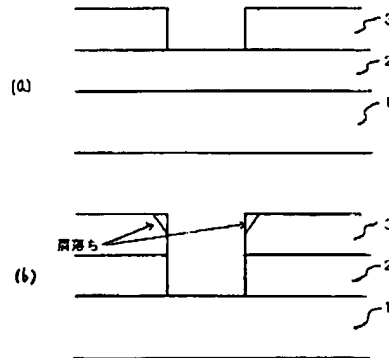
【符号の説明】

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、実施例1～3、比較例1で用いたエッチング用サンプルの断面模式図を示し、(b)は、エッチング後の断面模式図を示す。

- 1 シリコンウエハ  
2 SiO<sub>2</sub>層間絶縁膜  
3 レジスト・マスク

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成11年4月12日(1999.4.12)

【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正1】

【0020】

【補正対象書類名】明細書

【表2】

【補正対象項目名】0020

	ガス	エッチング速度(A/min)
実施例5	CF <sub>3</sub> OF = 100SCCM H <sub>2</sub> = 0SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 40856
実施例6	CF <sub>3</sub> OF = 99.9SCCM H <sub>2</sub> = 0.1SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 38856
実施例7	CF <sub>3</sub> OF = 99SCCM H <sub>2</sub> = 1SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5560 Si = 18856
実施例8	CF <sub>3</sub> OF = 90SCCM H <sub>2</sub> = 10SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5260 Si = 5189
実施例9	CF <sub>3</sub> OF = 70SCCM H <sub>2</sub> = 30SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5240 Si = 889
実施例10	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM H <sub>2</sub> = 40SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5080 Si = 11
実施例11	CF <sub>3</sub> OF = 10SCCM H <sub>2</sub> = 90SCCM	SiO <sub>2</sub> = 3596 Si = 0.5
実施例12	CF <sub>3</sub> OF = 60SCCM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 40SCCM	SiO <sub>2</sub> = 5010 Si = 9
比較例2	CF <sub>3</sub> OF = 20SCCM C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 300SCCM	SiO <sub>2</sub> = 15 Si = 0

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 清也  
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子株式会社化学研究所内

Fターム(参考) 5F004 AA05 AA16 BB13 CA02 CA03  
DA00 DA23 DA24 DA26 DA30  
DB03 DB10 EB01